

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139669

(P2001-139669A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード^{*} (参考)

C 0 8 G 61/08

C 0 8 G 61/08

4 J 0 3 2

59/14

59/14

4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-319703

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22) 出願日

平成11年11月10日 (1999. 11. 10)

(72) 発明者 猪俣 克巳

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 植平 勇

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

最終頁に続く

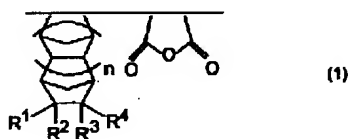
(54) 【発明の名称】 硬化剤、熱硬化性樹脂組成物、およびその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物の硬化に適した硬化剤、それを含む熱硬化性樹脂組成物、および誘電特性に優れた硬化物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)等で表わされる構造単位を有する硬化剤と、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物とを含有する。

【化1】

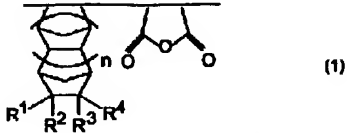


【一般式(1)中、R¹～R⁴は、相互に独立であり、水素原子、アルキル基、アリール基、またはCOOR⁵(R⁵は、アルキル基またはアリール基である。)で表わされる基であり、繰返し数nは、0、1または2である。】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位を有する硬化剤。

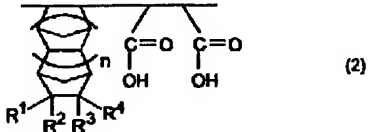
【化1】



【一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、相互に独立であり、水素原子、アルキル基、アリール基、または $COOR^5$ (R^5 は、アルキル基またはアリール基である。)で表わされる基であり、繰返し数 n は、0、1または2である。]

【請求項2】 下記一般式(2)で表される構造単位を有する硬化剤。

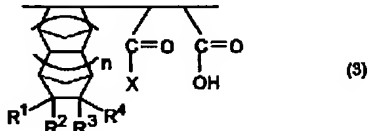
【化2】



【一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、相互に独立であり、水素原子、アルキル基、アリール基、または $COOR^5$ (R^5 は、アルキル基またはアリール基である。)で表わされる基であり、繰返し数 n は、0、1または2である。]

【請求項3】 下記一般式(3)で表される構造単位を有する硬化剤。

【化3】



【一般式(3)中、 $R^1 \sim R^4$ は、相互に独立であり、水素原子、アルキル基、アリール基、または $COOR^5$ (R^5 は、アルキル基またはアリール基である。)で表わされる基であり、繰返し数 n は、0、1または2であり、 X は、 OR^6 または NHR^7 (R^6 および R^7 は、アルキル基またはアリール基である。)]

【請求項4】 請求項1～3に記載の少なくとも一つの硬化剤と、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化剤、それを含む熱硬化性樹脂組成物、およびその硬化物に関する。よ

り詳細には、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物に適した硬化剤、それを含む熱硬化性樹脂組成物、およびその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、誘電特性に優れていることから、回路基板材料等として、ノルボルネン系重合体からなる熱硬化性樹脂が提案されている。このような熱硬化性樹脂組成物は、例えば、特開平10-158367号公報に開示されており、ノルボルネン系モノマーの開環重合体中の主鎖構造中にエポキシ基を有し、かつ主鎖構造中の炭素-炭素二重結合含有率が30モル%以下であって、数平均分子量(M_n)が500～500,000であるエポキシ基含有ノルボルネン系樹脂と、エポキシ硬化剤とから構成してある。また、特開昭48-114132号公報や、特開平1-240517号公報等には、極性基を有するノルボルネン系樹脂が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平10-158367号公報に開示されているノルボルネン系樹脂は、エポキシ樹脂との相溶性に乏しく、熱硬化性樹脂組成物を構成するにあたり、予めエポキシ化したノルボルネン系樹脂を作成しなければならなかった。したがって、熱硬化性樹脂組成物を構成するために、製造工程が多くなり、しかも、製造コストが高いという問題が見られた。また、特開昭48-114132号公報や、特開平1-240517号公報等に開示されているノルボルネン系樹脂は、熱可塑性のノルボルネン系樹脂あるいはそれを含む熱可塑性組成物を提供することを目的としており、エポキシ樹脂等の硬化剤として使用することや、エポキシ樹脂等と組み合わせて熱硬化性樹脂組成物を提供することについては、何ら開示されていなかった。

【0004】そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、ノルボルネン系モノマーと、無水マレイン酸とからなる共重合体が、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物と良好に相溶するとともに、十分に反応し、環状エーテル基を有する化合物の硬化剤として機能することを見出した。また、かかる硬化剤と、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物とからなる硬化物は、誘電特性等に優れていることを見出した。すなわち、本発明は、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物を均一かつ十分に反応させることができる硬化剤、それを含む熱硬化性樹脂組成物、およびその熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物をそれぞれ提供することを目的とする。

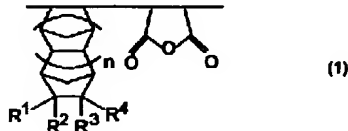
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記一般式(1)で表される構造単位を有する硬化剤(以下、硬化剤(1)ともいう。)とすることにより、上述した問題を解決可能することができる。すなわち、硬化剤

が、誘電特性に優れたノルボルネン系モノマーに由来した構造単位を含むことにより、得られる硬化物の誘電特性を優れたものとすることができる。また、硬化剤が、無水マレイン酸に由来した構造単位を含むことにより、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物と良好に相溶することができるとともに、当該化合物を十分に反応させることができる。

【0006】

【化4】

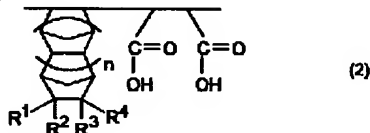


【0007】〔一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、相互に独立であり、水素原子、アルキル基、アリール基、または COOR^5 (R^5 は、アルキル基またはアリール基である。)で表わされる基であり、繰返し数 n は、0、1または2である。〕

【0008】また、本発明の硬化剤は、下記一般式(2)で表される構造単位を有する硬化剤(以下、硬化剤(2)ともいう。)であってもよい。このように、カルボキシル基を構成単位として含有することにより、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物とより良好に相溶することができるとともに、当該化合物を効率的に反応させることができる。

【0009】

【化5】

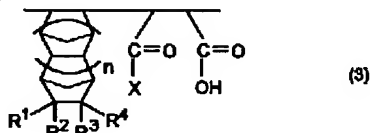


【0010】〔一般式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ 、および繰返し数 n は、一般式(1)の内容と同様である。〕

【0011】また、本発明の硬化剤は、下記一般式(3)で表される構造単位を有する硬化剤(以下、硬化剤(3)ともいう。)であってもよい。

【0012】

【化6】



【0013】〔一般式(3)中、 $R^1 \sim R^4$ 、および繰返し数 n は、一般式(1)の内容と同様であり、 X は、 OR^6 または NHR^7 (R^6 および R^7 は、アルキル基またはアリール基である。)。〕

【0014】また、本発明の別の態様は、一般式(1)

～(3)で表される少なくとも一つの硬化剤と、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物とからなる熱硬化性樹脂組成物である。このように熱硬化性樹脂組成物を構成することにより、硬化剤と、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物、例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物とが良好に相溶するとともに、これらの化合物を加熱することにより、均一に反応させることができる。

【0015】また、本発明の別の態様は、一般式(1)～(3)で表される少なくとも一つの硬化剤と、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物とからなる熱硬化性樹脂組成物を、熱硬化してなる硬化物である。このように硬化物を構成することにより、優れた誘電特性等を得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明における硬化剤に関する実施形態(第1の実施形態)、およびそれを用いた熱硬化性樹脂組成物に関する実施形態(第2の実施形態)について、それぞれ具体的に説明する。

【0017】〔第1の実施形態〕第1の実施形態は、一般式(1)～(3)で表される硬化剤に関する。以下、この硬化剤を、(C)成分と称する場合がある。

【0018】(1)製造方法

①ラジカル重合

一般式(1)で表される硬化剤は、共重合成分としての、(A)ノルボルネン系モノマー、および(B)無水マレイン酸がそれぞれ反応性不飽和結合を有しているため、これらをラジカル共重合することにより得ることができる。

【0019】ラジカル重合に使用できるノルボルネン系モノマーとしては、例えば、5-ノルボルネン、3-フェニル-5-ノルボルネン、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1⁷.1¹⁰]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-i-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチル-8-i-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、3-フェニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、3-フェニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、3-フェニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチル、3-フェニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸ジメチル、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸ジエチル、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸ジブチル、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸ジアミド等の一種単独または二種以上の組合せが挙げられる。なお、(B)成分の無水マレイン酸については、周知であるため、ここでの説明は省略するものとする。

【0020】また、このようなラジカル重合の反応条件は特に制限されるものではないが、例えば、アゾ化合物や、過酸化物等のラジカル開始剤の存在下、50~120℃の反応温度にて、30分~48時間の反応時間とすることが好ましい。このような温度範囲であれば、適度な重合速度が得られるとともに、温度制御も容易である。また、このような重合時間であれば、十分に反応させることができるとともに、適当な生産性を得ることができる。

【0021】また、(A)ノルボルネン系モノマーおよび(B)無水マレイン酸を均一に反応させるために、溶剤を用いた溶液重合とすることが好ましい。このような溶剤としては、生成する共重合体が溶解可能な種類であれば特に制限されるものではないが、例えば、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。さらに、(A)ノルボルネン系モノマーと(B)無水マレイン酸とは、交互反応が生じるため、得られた共重合体は、通常、モル比で1:1の割合に構成されている。しかしながら、(A)ノルボルネン系モノマーと、(B)無水マレイン酸との仕込み比としては、例えば、1:10~10:1の範囲内の値とするのが好ましく、1:5~5:1の範囲内の値とするのがより好ましく、1:2~2:1の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0022】②加水分解

硬化剤(2)は、硬化剤(1)に含まれる無水マレイン

酸に由来した構造単位(酸無水物基)を加水分解することにより、得ることができる。このように加水分解する際の条件は、特に制限されるものではないが、例えば、水の存在下、10~150℃の反応温度にて、30分~12時間の反応時間とすることが好ましい。

【0023】③エステル化またはアミド化反応

硬化剤(3)は、硬化剤(1)が有する酸無水物基を、アルコール類を用いてエステル化するか、または、アミン類を用いてアミド化することにより、それぞれ得ることができる。すなわち、上述した酸無水物基の加水分解量を途中で止めて制御することは容易でなく、通常100%加水分解が進行してしまう。そのため、カルボン酸の生成量(加水分解量)が多くなりすぎて、そのままでは、得られた共重合体の保存安定性が低下する場合がある。そこで、硬化剤(1)が有する酸無水物基を直接エステル化するか、または、アミド化することにより、共重合体が有するカルボン酸の生成量を容易に制御することができる。したがって、このようにエステル化するか、またはアミド化することにより、得られる硬化剤と、エポキシ樹脂との間の反応性や配合比とのバランスを取り易くなる。

【0024】ここで、硬化剤(1)が有する酸無水物基のエステル化条件またはアミド化条件としては、特に制限されるものではないが、例えば、硬化剤(1)に、エステル化剤としてのアルコール類またはアミド化剤としてのアミン類を添加した後、10~150℃で、30分~12時間の条件で反応させることが好ましい。このようなアルコール類としては、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。また、このようなアミン類としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、アニリン等が挙げられる。

【0025】また、エステル化率やアミド化率については、硬化剤と、エポキシ化合物等との相溶性や、保存安定性を考慮して定めることが好ましいが、例えば、エステル化またはアミド化前の酸無水物基量を100モル%とした場合に、エステル化率またはアミド化率を、1~50モル%の範囲内の値とすることが好ましい。ただし、保存安定性をより向上させることから、酸無水物基をすべてエステル化またはアミド化することが好ましい。

【0026】(2)分子量

また、(C)成分の分子量についても特に制限されるものではないが、GPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量を、例えば、1,000~200,000の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる重量平均分子量が1,000未満となると、硬化剤の取り扱いが困難となる場合があるためであり、一方、重量平均分子量が200,000を超えると、硬化剤と、エポキシ樹脂等との間の相溶性が低下する場合があるためである。したがって、硬化剤の取り扱い性や

エポキシ樹脂等との相溶性とのバランスがより良好となることから、(C)成分の重量平均分子量を、2,000~100,000の範囲内の値とすることがより好ましく、5,000~50,000の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0027】〔第2の実施形態〕第2の実施形態は、下記(C)~(F)成分を含有する熱硬化性樹脂組成物に関する。なお、(E)ゴム成分および(F)有機溶媒は任意成分であり、必要に応じて添加される。

(C)硬化剤

(D)炭素数2~3の環状エーテル基を有する化合物、すなわち、一分子中に少なくとも二以上のエポキシ基またはオキセタン基を有する化合物(主剤と称する場合がある。)

(E)ゴム成分

(F)有機溶媒

【0028】(1)(C)成分

①種類

(C)成分の種類については、第1の実施形態で説明した硬化剤の内容と同様とすることができ、ここでの詳細な説明は省略するものとする。ただし、第1の実施形態で説明した化合物以外に、一般的な硬化剤や、硬化促進剤を混合使用することも好ましい。このような硬化剤の種類は特に制限されるものではないが、例えば、アミン類、フェノール類、および、(B)成分以外のカルボン酸無水物類等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、硬化促進剤としては、例えば、有機ボロン、有機ホスフィン、三級アミン類、イミダゾール類、グアニジン類、およびこれらの塩等が挙げられる。

【0029】②添加量

また、硬化剤である(C)成分の添加量についても、特に制限されるものではないが、例えば、主剤である

(D)成分100重量部に対して、(C)成分の添加量を0.1~100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、(C)成分の添加量が0.1重量部未満となると、(D)成分に対する硬化性が著しく低下する場合があるためであり、一方、(C)成分の添加量が100重量部を超えると、反応性を制御することが困難となり、保存安定性が低下する場合があるためである。したがって、(D)成分に対する硬化性と、保存安定性等とのバランスがより良好な観点から、(C)成分の添加量を、(D)成分100重量部に対して、0.5~70重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1~50重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。また、(C)成分がカルボキシル基量を有する場合、当該カルボキシル基量を考慮して(C)成分の添加量を定めることが好ましい。例えば、(D)成分のエポキシ基1モルに対して、(C)成分のカルボキシル基量が0.05~1.0モル当量の範囲内の値とするのが好まし

く、0.1~0.8モル当量の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0030】(2)(D)成分

(D)成分は、一分子中に少なくとも二以上のエポキシ基、またはオキセタン基を有する化合物であれば特に制限されないが、耐熱性が比較的良好なエポキシ樹脂が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、具体的には、フェノールノボラック樹脂型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック樹脂型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェノール型エポキシ樹脂、フェノールーキシリレン型エポキシ樹脂、ナフトールーキシリレン型エポキシ樹脂、フェノールージシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0031】(3)(E)成分

①種類

(E)成分は、ゴム成分であり、得られる硬化物の柔軟性を向上させたり、酸化剤による表面粗化処理を可能とし、金属箔との密着力を向上させるために添加される。このようなゴム成分としては、ポリブタジエンゴム、ウレタン変性ポリブタジエンゴム、エポキシ変性ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル変性ポリブタジエンゴム、カルボキシル基含有ブタジエンゴムおよびそれらの架橋ゴム粒子等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。特に、カルボキシル基含有ブタジエンゴムであれば、予め(D)成分が有するエポキシ基に対してプレリアクトできるため、相分離を有効に防止できることから好ましい。

【0032】②添加量

また、(E)成分のゴム成分の使用量についても、特に制限されるものではないが、熱硬化性樹脂組成物の固形分の全体量を100重量部としたときに、(E)成分の使用量を100重量部以下の値とするのが好ましい。この理由は、(E)成分の使用量が100重量部を超えると、得られる硬化物の耐熱性や、耐薬品性が低下する場合があるためである。したがって、酸化剤による表面粗化処理性や、硬化物の耐熱性等とのバランスがより良好なことから、(E)成分の使用量を、熱硬化性樹脂組成物の固形分の全体量を100重量部としたときに、0~50重量部の範囲内の値(但し、0は除く)とするのがより好ましく、0~30重量部の範囲内の値(但し、0は除く)とするのがさらに好ましい。

【0033】(4)(F)成分

①種類

(F)成分としての有機溶媒は、熱硬化性樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節するために添加される。このような有機溶媒の種類は、特に制限されるものではないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコー

ルモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアリルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、ブチルカルビトール等のカルビトール類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類を挙げることができる。これらの有機溶媒は、一種単独で使用することも好ましいが、あるいは二種以上を混合して使用することも好ましい。

【0034】②使用量

また、(F)成分としての有機溶媒の使用量についても、特に制限されるものではないが、熱硬化性樹脂組成物の固形分の全重量を100重量部としたときに、有機溶媒の使用量を1,000重量部以下の値とすることが好ましい。この理由は、有機溶媒の使用量が1,000重量部を超えると、熱硬化性樹脂組成物を塗布した場合の乾燥性が乏しくなる場合があるためである。したがって、かかる熱硬化性樹脂組成物の塗布性や乾燥性とのバランスがより良好なことから、有機溶媒の使用量を、熱硬化性樹脂組成物の固形分の全重量を100重量部としたときに、20~900重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、30~800重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0035】(5)添加剤

熱硬化性樹脂組成物中に、添加剤として、高分子添加

剤、反応性希釈剤、ラジカル性重合開始剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、無機充填剤、防カビ剤、調湿剤、染料溶解剤、緩衝溶液、キレート剤、難燃化剤等の一種単独または二種以上の組合せを含有させることも好ましい。

【0036】(6)硬化方法

①使用形態

熱硬化性樹脂組成物の使用形態としては、例えば、ワニスやドライフィルムとして用いる場合が考えられるが、ワニスとして用いる場合、硬化させるにあたり、調整された熱硬化性樹脂組成物の粘度を10~10,000cP(測定温度：25℃、以下、同様である。)の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、粘度がこの範囲外となると、熱硬化性樹脂組成物の取り扱いや保存安定性が低下したり、あるいは、均一な厚さを有する塗膜を形成することが困難となる場合があるためである。例えば、ガラス布に含浸させる場合、この範囲外の粘度となると、ガラス布に均一に付着させることが困難となったり、あるいはアリアレグに気泡を巻き込むなどの問題が生じる場合がある。したがって、熱硬化性樹脂組成物の粘度を、100~8,000cPの範囲内の値とするのがより好ましく、100~5,000cPの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

②塗布

熱硬化性樹脂組成物を硬化させるにあたり、粘度を調整した熱硬化性樹脂組成物を、基材等に塗布することが好ましい。このような塗布方法としては、公知の塗布方法を使用することができ、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピニングコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の塗布方法を用いることが好ましい。

【0037】③硬化条件

また、熱硬化性樹脂組成物の硬化条件についても特に制限されるものではないが、硬化物の用途に応じて、例えば、80~200℃の温度で、10分~48時間の条件で硬化することが好ましい。このような硬化条件であれば、加熱設備として一般的なオープンヤ、赤外線炉等を使用することができ、しかも、硬化時間が過度に長くなることがない。ただし、より短時間で加熱硬化させるためには、例えば、130~200℃の温度で、10分~12時間の条件で硬化することが好ましい。また、硬化を十分に行ったり、あるいは気泡の発生を効率的に防止するために、二段階で加熱することも好ましい。例えば、第一段階では、80~130℃未満の温度で、2~48時間の条件で加熱し、第二段階では、130~200℃の温度で、10分~12時間の条件で加熱することが好ましい。

【0038】(7)硬化物の特性

①電気絶縁性(体積抵抗率)

熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物の電気絶縁性

(体積抵抗率)を $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる体積抵抗率が $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となると、電気絶縁性が低下し、熱硬化性樹脂組成物の層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料、あるいは半導体アンダーフィル用材料等の用途への使用が制限される場合があるためである。一方、かかる体積抵抗率が $1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、熱硬化性樹脂組成物に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためである。したがって、電気絶縁性と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、硬化物の体積抵抗率を $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、ガラスクロスに含浸させたビスフェノールタイプのエポキシ樹脂およびアミン化合物からなる熱硬化樹脂を硬化させた場合、得られる硬化物の体積抵抗率は、通常、 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値であることが知られている。

【0039】②比誘電率

また、熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物の比誘電率(周波数1MHz)を2.0~3.5の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる比誘電率が2.0未満となると、熱硬化性樹脂組成物に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためであり、一方、3.5を超えると、高周波損失が大きくなり、インピーダンスマッチングが困難となり、熱硬化性樹脂組成物を層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料等に使用できない場合があるためである。したがって、高周波損失等と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、硬化物の比誘電率(周波数1MHz)を2.0~3.4の範囲内の値とすることがより好ましく、2.0~3.3の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、ガラスクロスに含浸させたビスフェノールタイプのエポキシ樹脂およびアミン化合物からなる熱硬化樹脂を硬化させた場合、得られる硬化物の比誘電率(周波数1MHz)は、通常、4.4~4.8の範囲内の値であることが知られている。

【0040】③誘電正接

熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物の誘電正接(周波数1MHz)を0.001~0.03の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、誘電正接の値が0.001未満となると、熱硬化性樹脂組成物に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためであり、一方、0.03を超えると、高周波損失が大きくなり、インピーダンスマッチングが困難となり、層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料に使用できない場合があるためである。したがって、高周波損失等と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、硬化物

の誘電正接(周波数1MHz)を0.002~0.02の範囲内の値とすることがより好ましく、0.002~0.01の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、ガラスクロスに含浸させたビスフェノールタイプのエポキシ樹脂およびアミン化合物からなる熱硬化樹脂を硬化させた場合、得られる硬化物の誘電正接(周波数1MHz)は、通常、0.017~0.15の範囲内の値であることが知られている。

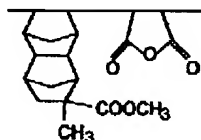
【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量部および重量%である。

【0042】[実施例1]攪拌機、還流冷却器、および三方コックを備えたセパラブルフラスコ内を窒素置換した後、窒素気流下に、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン116重量部と、無水マレイン酸49重量部と、アゾビスイソブチロニトリル5重量部と、2-ヘプタン248重量部とを仕込み、均一に溶解させた。次いで、70℃、10時間の条件でラジカル重合を行い、さらに、90℃、1時間の条件で加熱し、反応溶液とした。得られた反応溶液に、大量のn-ヘキサンを添加し、重合体を析出させた。この重合体を回収し、オープンで乾燥して、下式(4)で表わされる化合物(A-1と称する。)を得た。

【0043】

【化7】



(4)

【0044】得られた硬化剤のA-1を、o-クレゾールノボラック樹脂型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、商品名EOCN-104S、エポキシ樹脂1と略記する。)や、ジシクロペンタジエンフェノール縮合物のエポキシ樹脂(日本化薬(株)製、商品名XD-1000L、エポキシ樹脂2と略記する。)と、混合重量比30:100の割合で混合したところ、透明な硬化性樹脂組成物が得られることを確認した。また、得られた硬化性樹脂組成物は、一例として、150℃、3時間の条件で、十分に硬化することを確認した。

【0045】[実施例2]実施例1の8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン116重量部を2-ノルボルネン47重量部に、また2-ヘプタン248重量部を144重量部にした以外は、実施例1と同様にして、下式(5)で表わされる化合物(A-2と称する。)を得た。

【0046】

13

【化8】



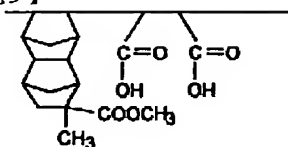
(5)

【0047】得られた硬化剤のA-2につき、実施例1と同様に、エポキシ樹脂1や、エポキシ樹脂2とそれぞれ混合したところ、透明な硬化性樹脂組成物が得られることを確認した。また、得られた硬化性樹脂組成物は、実施例1と同様に、150℃、3時間の条件で、十分に硬化することを確認した。

【0048】【実施例3】実施例1で得られたA-1 100重量部を1, 4-ジオキサン300重量部に溶解し、イオン交換水10重量部を加えて、15時間加熱還流を行い加水分解を行った。得られた反応溶液を濃縮し、大量のn-ヘキサンを添加し、重合体を析出させるとともに、この重合体を回収し、オープンで乾燥して、下式(6)で表わされる化合物(A-3と称する。)を得た。

【0049】

【化9】



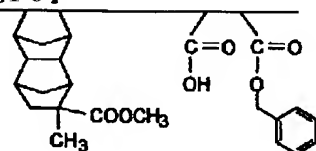
(6)

【0050】得られた硬化剤のA-3につき、実施例1と同様に、エポキシ樹脂1や、エポキシ樹脂2とそれぞれ混合したところ、透明な硬化性樹脂組成物が得られることを確認した。また、得られた硬化性樹脂組成物は、実施例1と同様に、150℃、3時間の条件で、十分に硬化することを確認した。

【0051】【実施例4】実施例1で得られたA-1 100重量部を1, 4-ジオキサン300重量部に溶解し、ベンジルアルコール70重量部、N, N-ジメチルアミノピリジン2重量部を加えて、10時間加熱還流してエステル化反応を行った。得られた反応溶液を濃縮し、大量のn-ヘキサンを添加して、重合体を析出させるとともに、この重合体を回収し、オープンで乾燥して、下式(7)で表わされる化合物(A-4と称する。)を得た。

【0052】

【化10】



(7)

【0053】得られた硬化剤のA-4につき、実施例1と同様に、エポキシ樹脂1や、エポキシ樹脂2とそれぞれ混合したところ、透明な硬化性樹脂組成物が得られる

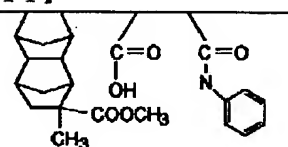
14

ことを確認した。また、得られた硬化性樹脂組成物は、実施例1と同様に、150℃、3時間の条件で、十分に硬化することを確認した。

【0054】【実施例5】実施例1で得られたA-1 100重量部を1, 4-ジオキサン300重量部に溶解し、アニリン60重量部を加えて、10時間加熱還流してアミド化反応を行った。得られた反応溶液を濃縮し、大量のn-ヘキサンを添加して、重合体を析出させるとともに、この重合体を回収し、オープンで乾燥して、下式(8)で表わされる化合物(A-5と称する。)を得た。

【0055】

【化11】



(8)

【0056】得られた硬化剤のA-5につき、実施例1と同様に、エポキシ樹脂1や、エポキシ樹脂2とそれぞれ混合したところ、透明な硬化性樹脂組成物が得られることを確認した。また、得られた硬化性樹脂組成物は、実施例1と同様に、150℃、3時間の条件で、十分に硬化することを確認した。

【0057】【実施例6~7】実施例6では、実施例1で得られたA-1とエポキシ樹脂1とをシクロヘキサノン70重量部に、実施例7では実施例2で得られたA-2とエポキシ樹脂1とをシクロヘキサノン70重量部にそれぞれ溶解させた。それぞれ得られた溶液をSUS基板に乾燥後の厚さが、20μmになるように均一に塗布した後、オープンを用いて、80℃で30分間加熱し、さらに150℃で、3時間加熱し、透明な硬化膜を得た。得られた硬化膜につき、JIS C6481に準拠して、体積抵抗率、比誘電率(周波数1MHz)、誘電正接(周波数1MHz)および相溶性をそれぞれ測定した。得られた結果を表1(表1-1および表1-2、以下同様である。)に示す。なお、表1中、相溶性の項目において、○は相分離を起こさなかった場合を意味し、×は相分離を起こした場合を意味する。

【0058】【実施例8】実施例1で得られたA-1 30重量部に対し、ジシクロペンタジエン-フェノール縮合物のエポキシ樹脂であるエポキシ樹脂2 100重量部を加え、それぞれをシクロヘキサノン70重量部に溶解させた。得られた溶液をSUS基板に乾燥後の厚さが、20μmになるように均一に塗布した後、オープンを用いて、80℃で30分間加熱し、さらに150℃

で、3時間加熱し、透明な硬化膜を得た。得られた硬化膜につき、実施例6と同様に評価した。得られた結果を表1に示す。

【0059】[実施例9～11] 実施例9では、実施例8のA-1の代わりに、実施例3で得られたA-3を、実施例10ではA-1の代わりに、実施例4で得られたA-4を、実施例11ではA-1の代わりに、実施例5で得られたA-5をそれぞれ30重量部用いたほかは、実施例8と同様にして、それぞれ硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を、それぞれSUS基板 10 に乾燥後の厚さが、20 μ mになるように均一に塗布し*

(表1-1)

	組 成			
	硬化剤		エポキシ樹脂	
	種類	(重量部)	種類	(重量部)
実施例6	A-1	30	樹脂1	100
実施例7	A-2	30	樹脂1	100
実施例8	A-1	30	樹脂2	100
実施例9	A-3	30	樹脂2	100
実施例10	A-4	30	樹脂2	100
実施例11	A-6	30	樹脂2	100
比較例1	無水マレイン酸	30	樹脂1	100

【0062】

※ ※【表2】

(表1-2)

	硬化物の物性			
	抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	比誘電率	誘電正接	相溶性
実施例6	3×10^{16}	3.3	0.003	○
実施例7	4×10^{16}	3.3	0.005	○
実施例8	2×10^{16}	3.2	0.005	○
実施例9	5×10^{16}	3.4	0.008	○
実施例10	8×10^{16}	3.1	0.006	○
実施例11	5×10^{16}	3.3	0.005	○
比較例1	7×10^{16}	3.8	0.021	×

【0063】

【発明の効果】本発明の硬化剤によれば、(A)ノルボルネン系モノマーと、(B)無水マレイン酸とをラジカル重合してなる共重合体から構成してあることにより、エポキシ基を開環ノルボルネン系樹脂内に導入することなく、炭素数2～3の環状エーテル基を有する化合物と良好に相溶して、透明な熱硬化性樹脂組成物が得られるようになった。また、本発明の硬化剤を含む熱硬化性樹脂組成物によれば、熱硬化させることにより、誘電特性 40 に優れ、しかも透明な硬化物が得られるようになった。したがって、本発明の硬化物は、例えば、多層回路基板★

*た後、オープンを用いて、80℃で30分間加熱し、さらに150℃で、3時間加熱して、それぞれ透明な硬化膜を得た。得られた硬化膜について、実施例6と同様に評価した。得られた結果を表1に示す。

【0060】[比較例1] 実施例5のA-1の代わりに硬化剤として無水マレイン酸を30重量部用いたほかは、実施例6と同様にして硬化膜を得た。得られた硬化膜につき、実施例6と同様に評価した。得られた結果を表1に示す。

【0061】

【表1】

★における層間絶縁膜や、基板に用いることにより、優れた電気絶縁性や機械的特性が得られるとともに、高周波損失を低下させ、反熱を少なくすることができる。

【0064】なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、優れた誘電特性や電気絶縁性等の特性を生かして、電子部品用材料として広く使用することができる。したがって、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、半導体封止用材料、半導体アンダーフィル用材料、半導体保護膜用材料、液晶封止用材料、回路保護用材料、回路基材材料、平坦化膜材料、電気絶縁用アブリレグ、電気絶縁用フィルム等の用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩永 伸一郎
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J032 BA07 CA34 CA35 CA36 CA38
CA43 CA45 CA62 CB04 CB12
CC03 CE03 CG01
4J036 AB07 AC02 AC03 AD10 AD11
AE05 AE07 AF01 AF05 AF06
AK03 DA01 FB01 FB04 FB06
JA08